

## 열수처리에 의해 석출된 HA 결정이 Ti-6Al-7Nb 합금의 생체활성에 미치는 영향

권오성 · 최석규\* · 문장원\*\* · 이민호\*\* · 배태성\*\* · 이오연†  
전북대학교 공과대학 신소재공학부, 투엠생체재료연구소, \*(주) 메가젠  
\*\*전북대학교 치과대학 치과생체재료학교실, 치과보존학교실 및 구강생체과학연구소

### Effect of HA Crystals Precipitated by Hydrothermal-Treatment on the Bioactivity of Ti-6Al-7Nb Alloy

O. S. Kwon, S. K. Choi\*, J. W. Moon\*\*, M. H. Lee\*\*, T. S. Bae\*\* and O. Y. Lee†  
School of Advanced Materials Engineering, Chonbuk National University & Biomaterials Institute,  
2M, Co., Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea  
\*Megagen Corp., Gyeongsan 712-852, Korea  
\*\*Dept. of Dental Materials, Dept. of Conservative Dentistry & Institute of Oral Bioscience,  
School of Dentistry, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea

(2004년 7월 15일 받음, 2004년 8월 26일 최종수정본 받음)

**Abstract** This study was to investigate the surface properties of electrochemically oxidized Ti-6Al-7Nb alloy by anodic spark discharge technique. Anodizing was performed at current density  $30 \text{ mA/cm}^2$  up to 300 V in electrolyte solutions containing DL- $\alpha$ -glycerophosphate disodium salt hydrate(DL- $\alpha$ -GP) and calcium acetate (CA). Hydrothermal treatment was done at  $300^\circ\text{C}$  for 2 hrs to produce a thin outermost layer of hydroxyapatite (HA). The bioactivity was evaluated from HA formation on the surfaces in a Hanks' solution with pH 7.4 at  $36.5^\circ\text{C}$  for 30 days. The size of micropores and the thickness of oxide film increased and complicated multilayer by increasing the spark forming voltage. Needle-like HA crystals were observed on anodic oxide film after the hydrothermal treatment at  $300^\circ\text{C}$  for 2 hrs. When increasing DL- $\alpha$ -GP in electrolyte composition, the precipitated HA crystals showed the shape of thick and shorter rod. However, when increasing CA, the more fine needle shape HA crystals were appeared. The bioactivity in Hanks' solution was accelerated when the oxide films composed with strong anatase peak with presence of rutile peak. The increase of amount of Ca and P was observed in groups having bioactivity in Hanks' solution. The Ca/P ratio of the precipitated HA layer was equivalent to that of HA crystal and it was closer to 1.67 as increasing the immersion time in Hanks' solution.

**Key words** bioactivity, anodizing, hydrothermal treatment, hydroxyapatite, Ti-6Al-7Nb.

### 1. 서 론

티타늄과 일부의 티타늄 합금은 체내에서 거의 이물반응을 보이지 않고 골과 빠르게 결합이 일어나므로 정형외과와 치과용 임플란트 재료로서 널리 사용되고 있다. 티타늄의 생체적합성과 골 전도성은  $\text{TiO}_2$  층에 기인하나, 자연적으로 생성된 산화피막은 조성이 불균일하고 치밀하지 못할 뿐만 아니라 생체 불활성의 특성을 나타낸다. 이러한 이유로  $\text{TiO}_2$  피막 층의 생체활성과 골 전도성을 개선하기 위해 기계적인 방법, 화학적인 방법 및 전기화학적 방법에 의한 표면개질 처리가 적용되어 왔다.<sup>1-5)</sup>

우수한 생체적합성을 보이는 재료의 개발과 함께 이들 재료의 생체적합성을 개선하기 위한 표면개질 처리는 골과 임플란트 사이에서 기계적인 결합력과 화학적인 결합력을 증진시키는데 그 목적이 있다. 임플란트의 표면 거칠기는 골과 임플란트 사이의 기계적인 결합력을 개선하는데 있어서 중요한 역할을 한다. Buser 등은 임플란트의 유지력은 골과 임플란트 사이의 접촉면적에 의존하므로 임플란트의 표면 형상과 거칠기는 유지력에 직접적으로 영향을 미칠 수 있다고 하였고,<sup>6)</sup> Larsson 등은 임플란트와 골 계면에서의 유지력은 기계적인 결합에 크게 의존하므로 표면 형상의 변형이 클수록 더 높은 결합력을 얻을 수 있다고 하였다.<sup>7)</sup> 또한 Groessner-Schreiber와 Tuan은 티타늄 임플란트의 거친 다공질 표면은 미시적

†E-Mail : oylee@moak.chonbuk.ac.kr

인 줄기세포의 성장을 가져오므로 유지력을 개선한다고 하였고,<sup>8)</sup> Albrektssen 등과 Chehroudi 등은 임플란트 표면이 매끈할수록 더 두꺼운 섬유세포 층이 형성된다고 하였다.<sup>9,10)</sup>

골과 임플란트의 기계적인 결합뿐만 아니라 화학적인 결합을 유도할 수 있는 전기화학적 표면개질 방법의 일종인 양극산화 불꽃방전처리 기술은 시편의 형상에 구애를 받지 않고 전해액의 선택에 따라 다양한 특성을 갖는 피막을 형성할 수 있다. 특히, Ca와 P를 함유하는 전해액으로 처리한 경우에는 얇고 거친 다공질 TiO<sub>2</sub> 층에 Ca와 P가 흡착되어 생체 활성을 갖는 피막을 얻을 수 있다.<sup>11)</sup> 이 피막 형성법은 양극전위, 전해질 조성, 온도, 전류밀도와 같은 공정 인자의 조절에 의해 피막의 특성이 변화될 수 있으며, 부가적인 열수처리에 의해 피막 층에 이온 상태로 존재하는 Ca와 P를 골 유사 하이드록시 아파타이트(HA) 결정으로 부분 결정화를 유도하여 골 결합 특성을 개선할 수 있는 특징이 있다. Ishizawa와 Ogino, Fini 등은  $\beta$ -glycerophosphate disodium salt hydrate( $\beta$ -GP)와 초산칼슘(CA)을 함유하는 전해질로 양극산화 처리한 피막의 Ca/P 비는 HA에서와 유사한 값을 보였으며 세포적합성이 양호하게 나타났다고 하였고,<sup>11,12)</sup> Zhu 등은 GP-Ca를 함유하는 전해질로 처리한 양극산화 피막이  $\beta$ -GP를 함유하는 전해질로 처리한 경우보다 HA의 결정성이 더 높게 나타났다고 하였다.<sup>13)</sup> 또한, Camara 등과 Felske 등은 전기화학적으로 형성한 티타늄 산화피막에서는 전해질과 최종 양극전위 값에 따라 비정질이나 결정이 될 수 있다고 하였다.<sup>14,15)</sup> 이들의 연구 결과로 미루어 볼 때 티타늄 양극산화 피막의 활성도는 전해질과 기타 공정 인자의 조절에 의해 개선될 수 있을 것으로 생각된다.

임플란트 재료로서 순 티타늄은 높은 응력이 발생하는 부위에 적용하기에는 그 강도가 충분하지 않은 것으로 지적되어 왔다.<sup>16-18)</sup> 최근 대용재료로서 항공기 재료로 개발된 고강도의 내열성이 우수한  $\alpha+\beta$ 형의 Ti-6Al-4V 합금이 사용되어 왔으나,<sup>19-21)</sup> 합금에 함유된 바나듐 원소(V)의 독성이 문제가 되면서 Ti-6Al-7Nb 합금과 같은 새로운 형태의 합금이 검토되어 왔다.<sup>22,23)</sup> Ti-6Al-7Nb 합금은 바나듐 대신에 니오븀(Nb)을  $\beta$ -상 안정화 원소로 사용한 합금이다. Ti-6Al-7Nb 합금은 Ti-6Al-4V 합금과 유사한 우수한 기계적 강도, 내마모성 및 부식저항성을 갖는 것으로 보고된 바 있다.<sup>24-26)</sup>

본 연구에서는 고강도 임플란트용 재료로 사용 가능한 Ti-6Al-7Nb 합금의 표면활성도 개선을 목적으로 Ca와 P를 함유하는 전해액으로 양극산화 불꽃방전 처리하고 열수처리에 의해 표면에 HA 결정을 석출한 다음 전해질의 농도 변화가 표면의 특성에 미치는 영향에 관하여 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 시편의 준비

시편은 직경 16 mm × 길이 100 mm의 Ti-6Al-7Nb 합금 환봉(T-Alloy Tough, GC, Japan)을 와이어 컷 가공기( $\alpha$ -0PiB, FANUC, Japan)를 사용하여 두께 2 mm로 절단하여 사용하였다. 절단면은 #220-#1000의 SiC 연마지를 사용하여 순차적으로 연마하였고, 증류수, 알콜 및 아세톤 용액으로 각각 5분간 순차적으로 초음파 세척하였으며, 표면처리 전에 50°C의 건조기에 24시간 이상 보관하였다.

Ca와 P를 함유하는 다공질 산화피막을 형성하기 위해, 전해액은 증류수에 DL- $\alpha$ -glycerophosphate disodium salt hydrate(DL- $\alpha$ -GP)와 Calcium Acetate(CA)를 Table 1의 조성으로 혼합한 용액을 사용하였다. 양극산화 불꽃방전 처리를 위해 설정한 전압까지는 정전류 모드로 작동하고 이후 정전류 모드에서 정전압 모드로 자동 전환되는 DC 정전원 장치(Kwangduck FA, Korea)를 사용하였다. 양극과 음극에 각각 준비한 시편과 백금판을 결선하고 전압을 각각 240 V, 280 V, 300 V 및 320 V로 설정한 다음 전류밀도 30 mA/cm<sup>2</sup>의 조건에서 양극산화 처리하였고, 이후 5분 동안 정전압 상태로 유지하였다. 양극산화 처리 후 피막 층의 Ca와 P를 반응시켜 HA 결정의 석출을 유도하기 위해 고온, 고압용 오토클레이브(Hshin Autoclave Co, Ltd, Korea)에 증류수를 채우고 온도 300°C, 증기압 8.8 MPa의 조건에서 2시간 동안 열수처리를 시행하였다.

### 2.2. In vitro 시험

시편의 골 전도성 평가를 위해 pH와 이온농도를 사람의 혈장과 유사하게 조절한 유사체액에 대한 침적시험을 실시하였다. 121°C에서 20분 동안 시편의 고압멸균 처리 후 유사체액에 침적한 상태에서 5% CO<sub>2</sub> 가스 분위기의 인큐베이터에 넣고 유지온도 36.5°C로 30일 동안 저장하였다. 또한 시험과정에서 유사체액의 농도변화를 억제하기 위해 2일 간격으로 용액을 교환하였다. 유사체액은 Hanks 용액(H2387, Sigma Chemical Co, USA)에 calcium chloride dihydrate 0.185 g/L, magnesium sulfate 0.09767 g/L, sodium hydrogen carbonate 0.350 g/L를 첨가하고 pH를 7.4로 조절하여 제조하였다.

Table 1. Electrolyte compositions of each experimental group.

Group	DL- $\alpha$ -Glycrophosphate (DL- $\alpha$ -GP)	Calcium acetate (CA)
A	0.06 mol/L	0.2 mol/L
B	0.02 mol/L	0.2 mol/L
C	0.02 mol/L	0.4 mol/L

### 2.3. 표면 분석

표면처리된 피막 층의 형태학적 미세구조 및 두께를 주사전자현미경(SEM, JSM-6400, JEOL, Japan)으로 관찰하였고, 피막 층의 원소량을 에너지 분산 X-선 스펙트럼(EDX, Oxford, England)으로 조사하였다. 또한 피막 층에 존재하는 원소의 결정상 분석을 위해 Cu target을 사용하여 X-선 회절기(Dmax III-A type, Rigaku, Japan)로 분석하였고, 표면원소의 화학적 조성 및 전자구조를 Al target을 사용하여 X-선 광전자 분석기(XPS, MX-PEOBE, USA)로 분석하였다.

## 3. 결 과

Fig. 1(a)는 DL- $\alpha$ -GP 0.06 mol/L와 CA 0.2 mol/L를 함유하는 A군 전해액으로 양극산화 처리 후 2시간 열수처리 한 피막의 SEM 사진으로, 양극산화 처리로 생성된 전형적인 다공질 피막 위에 1~3  $\mu$ m의 조대한 HA 결정상의 석출이 관찰되었지만, 30일간의 유사체액 침적 시에 거의 활성을 보이지 않았다(Fig. 1(a')). Fig. 1(b)는 DL- $\alpha$ -GP 0.02 mol/L와 CA 0.2 mol/L를 함유하는 B군 전해액으로 양극산화처리 후 2시간 열수처리 한 피막의 SEM 사진으로, 다공질 산화피막 위에 1~2  $\mu$ m의 조대한 HA 결정상과 1  $\mu$ m 이하의 크기를 보이는 미세한 침상의 혼합 석출 양상을 보였고, 30일간의 유사체액 침적 시에 돌기 상을 포함한 침착층의 생성이 관찰되었다(Fig. 1(b')). Fig. 1(c)는 DL- $\alpha$ -GP 0.02 mol/L와 CA 0.4 mol/L를 함유하는 C군 전해액으로 양극산화 처리 후 2시간 열수처리 한 피막의 SEM 사진으로, 1  $\mu$ m 이하의 크기를 보이는 미세한 HA 결정상을 보였으며, 30일간의

유사체액 침적 시에 B군보다 HA 결정의 석출이 촉진된 작은 돌기상을 포함하는 침착층 생성이 관찰되었다(Fig. 1(c')).

Fig. 2는 B군 전해액에서 전압을 240-360 V까지 변화시키며 양극산화 처리한 피막의 표면과 절단한 계면의 SEM 사진이다. 인가전압이 상승함에 따라 기공의 크기가 증가하며 기공 부위가 돌출되었으며, 피막 층은 두께의 증가를 나타냈다. 300 V 이상의 전압이 인가되었을 때 피막 층에서는 1~4  $\mu$ m 크기를 보이는 기공과 2~4  $\mu$ m 두께의 피막 층이 생성되는 양상을 보였다(Fig. 3).

Table 2는 사용된 전해액과 각각의 처리단계에 따른 피막의 EDX 분석 결과이다. Ca와 P의 농도는 활성을 보이지 않은 A군의 경우에는 Hanks 용액에 30일간 침적한 후 거의 변화를 보이지 않았지만, 활성을 보인 B군과 C군의 경우에는 Hanks 용액 침적 후 Ca와 P의 농도 증가를 보였다. 유사체액 중에서의 표면활성은 양극산화 피막에서의 Ca/P 비가 2 이상으로 높을 때 일어났으며, Hanks 용액 침적 후의 Ca/P 비는 HA에서의 유사하게 1.67에 접근하는 경향을 보였다.

Fig. 4(I)는 A군, B군 및 C군 전해액으로 양극산화처리 후 2시간 동안 열수처리한 시편의 XRD 분석 결과이다. 그림 (I)에서 볼 수 있듯이, 모든 전해질 조성에서 열수처리 한 피막에서는 anatase와 rutile 구조의 TiO<sub>2</sub> 결정 피크와 함께 HA 결정 피크가 관찰되고 있다. rutile (101) 피크는 A군 전해액으로 처리한 피막 층에서는 관찰되지 않지만 B군과 C군 전해액으로 처리한 피막에서는 관찰되었다.

Fig. 4(II)는 열수처리 한 시편을 유사체액에 30일간 침적한 후 XRD 분석한 것으로, 전반적으로 열수처리 한

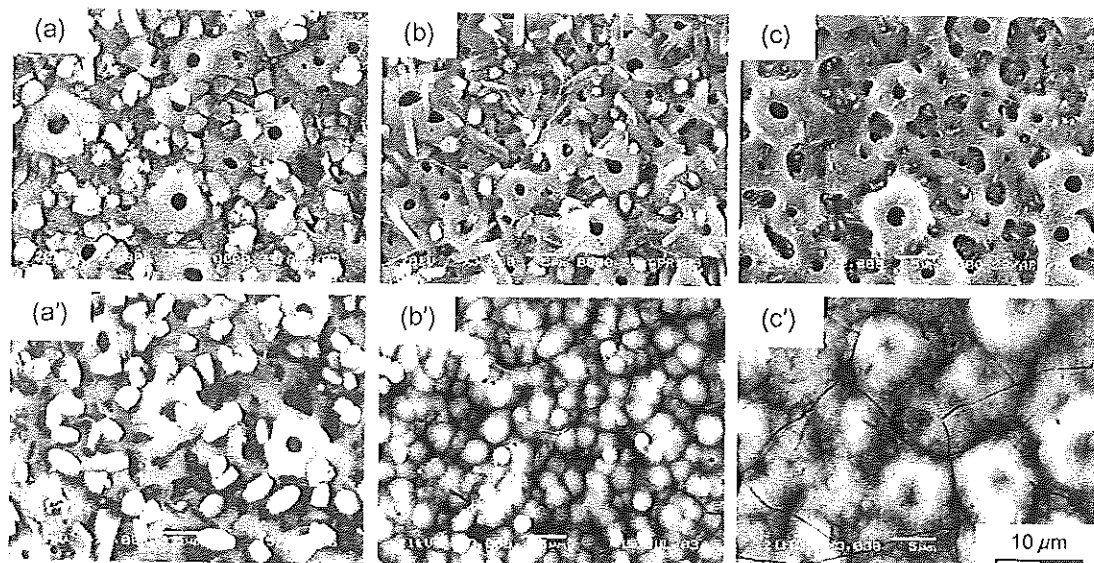


Fig. 1. SEM images of anodic oxide films after hydrothermally-treated for 2 hrs((a),(b) and (c)) and immersed in Hanks' solution for 30 days((a'),(b') and (c')). (a), (b) and (c) are treated in group A, group B and group C, respectively.

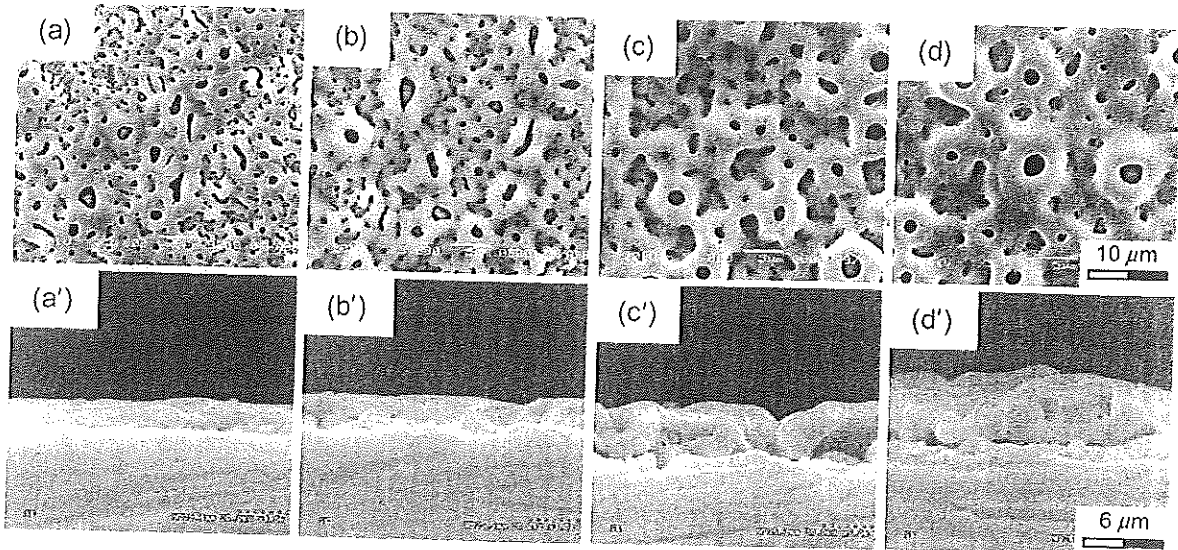


Fig. 2. SEM images of anodic oxide films treated at 240(a), 280(b), 320(c), and 360 V(d). (a'), (b'), (c') and (d') are cross section images of (a), (b), (c) and (d), respectively.

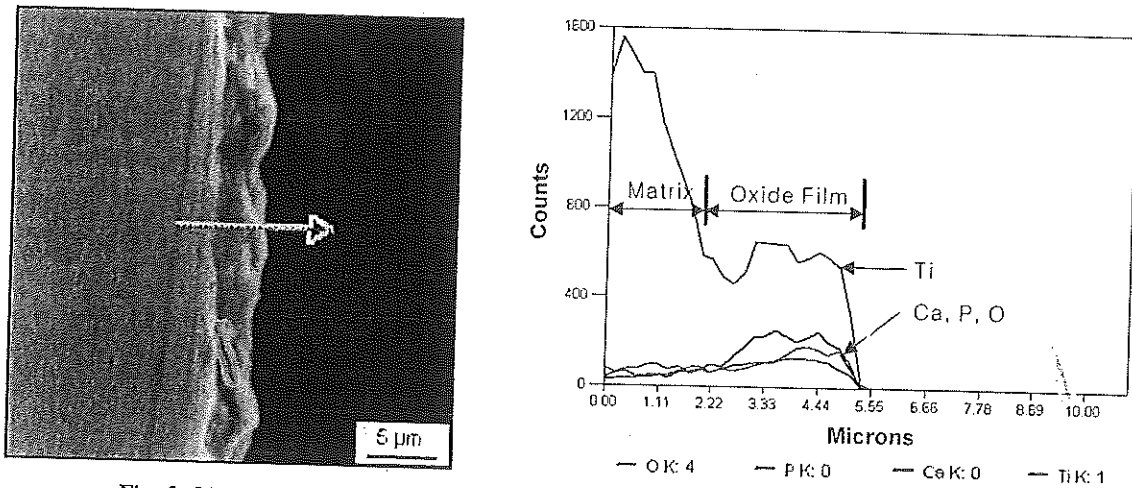


Fig. 3. Line scanning analysis data of cross section(anodized films at 300 V in group B).

Table 2. Changes of surface composition.

Group & atoms (at. %)	Anodized	Hydrothermally treated	Immersed in Hanks' solution
A	Ca	7.86	6.77
	P	5.12	5.30
	Ca/P	1.54	1.23
B	Ca	5.70	14.65
	P	2.65	8.70
	Ca/P	2.15	1.68
C	Ca	6.96	16.45
	P	1.68	9.29
	Ca/P	4.14	1.77

피막에 비해 결정 피크의 세기가 약해지는 경향을 보였다. A군 전해액으로 처리한 피막에서 HA 결정 피크는 유사체액 침적 전후에 거의 차이를 보이지 않았다. 그러나 B군과 C군 전해액으로 처리한 시편에서는 A군과는 달리 유사체액 침적 후 HA 결정의 피크와  $\beta$ -TCP 결정 피크가 혼재하는 형태를 보였다.

Fig. 5(a)는 B군 전해액으로 양극산화 처리한 후 300°C에서 2시간동안 열수처리 한 시편의 XPS 분석 결과로서 피막 층에서는 Ti, Nb, Al의 모재 피크와 양극산화와 열수처리에 의한 Ca, P 및 O의 피크가 함께 관찰되었다. Fig. 5(b)는 B군 전해액으로 양극산화 처리하고, 300°C에서 2시간동안 열수처리 한 다음 유사체액에 30일 동안 침적한 시편의 XPS 분석 결과로서 피막 층의 Ti, Nb, Al의 모재 피크는 감소하고 Ca와 P의 피크는

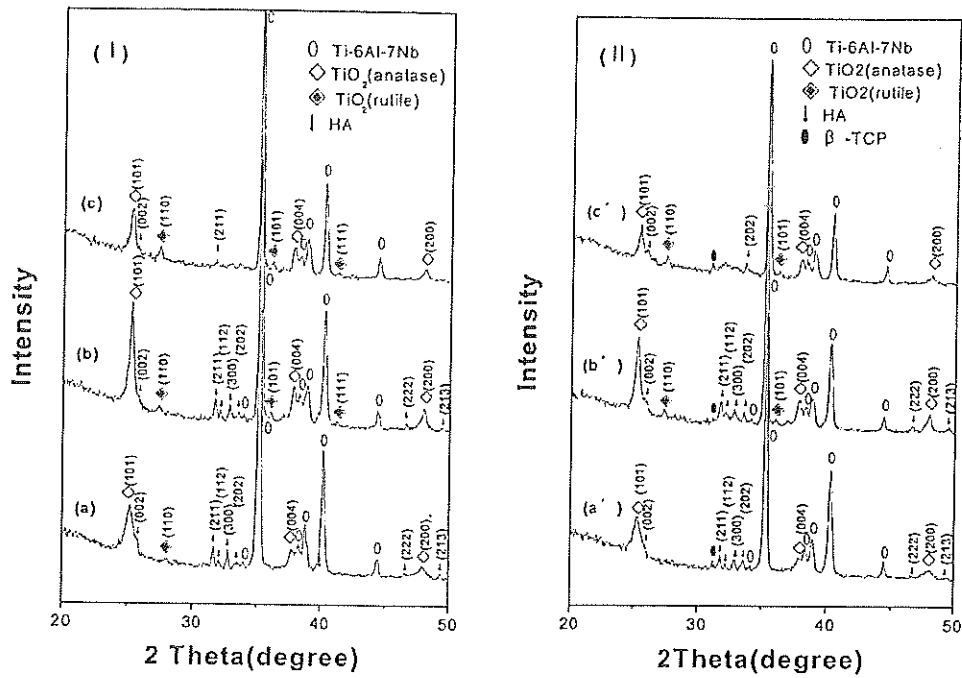


Fig. 4. XRD patterns of hydrothermally-treated for 2 hrs(I), and immersed in hanks' solution for 30 days(II). (a), (a'), (b), (b'), (c) and (c') are treated in group A, group B and group C, respectively.

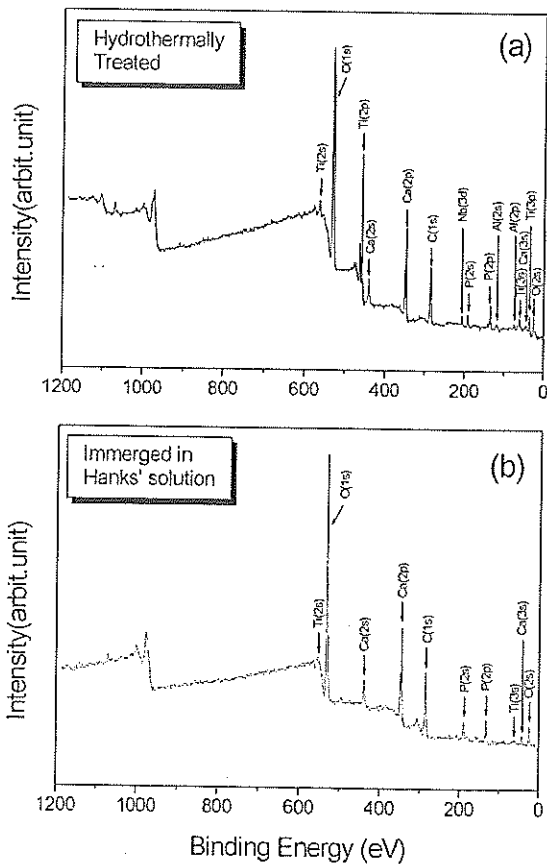


Fig. 5. Broad-range XPS spectra of Ti-6Al-7Nb alloy. Anodized and hydrothermally-treated for 2 hrs (a), immersed in Hanks' solution for 30 days (b).

강해지는 경향을 보여주었다. Fig. 6은 유사체액에 침적한 피막의 Ca와 P를 narrow scan한 결과로서 Ca 2p 전자의 스펙트럼에서는 347.6 eV와 351.1 eV의 결합 에너지를 갖는 피크가 관찰되었고 P 2p 전자의 스펙트럼에서는 133.7 eV의 결합 에너지를 갖는 피크가 관찰되었다.

#### 4. 고찰

Ca와 P를 함유하는 전해질 수용액 중에서 양극산화 불꽃방전 처리하여 다공질 피막을 형성한 다음 열수처리에 의해 표면에 HA 결정을 석출하는 피막형성법은, 생체활성의 특성을 보이는  $TiO_2$  피막 층에 HA 결정의 석출을 유도하여 골 전도성을 개선함과 함께 다공질의 넓은 피막 층은 응력분산을 유도하여 임플란트 수복물의 내구수명 개선에 기여하게 된다. Fig. 2는 B군 전해액으로 양극산화 처리한 시편의 피막 층과 단면을 보여주는 SEM 사진으로, 전압의 증가에 따라 피막의 두께와 기공의 크기가 증가되었으며, 본 연구에서 사용한 전압 300 V에서는 2~4  $\mu m$ 의 피막 두께와 1~4  $\mu m$  크기의 기공이 관찰되었다. 이러한 다공질 피막 층은 매끄러운 표면에 비해 거친 표면에서 더 두꺼운 섬유세포를 형성하고,<sup>9,10</sup> 골 접촉의 확대가 임플란트 표면의 거칠기와 능동적인 관계를 갖는다고 언급된 것을 고려할 때 임플란트와 골의 결합에 보다 양호한 결과를 보일 것으로 생각된다. 양극산화 피막은 전압의 증가에 따라 더욱 복잡한 입체구조를 보였는데, 이는 피막의 평면 사진에서 관찰할 수 있는 것

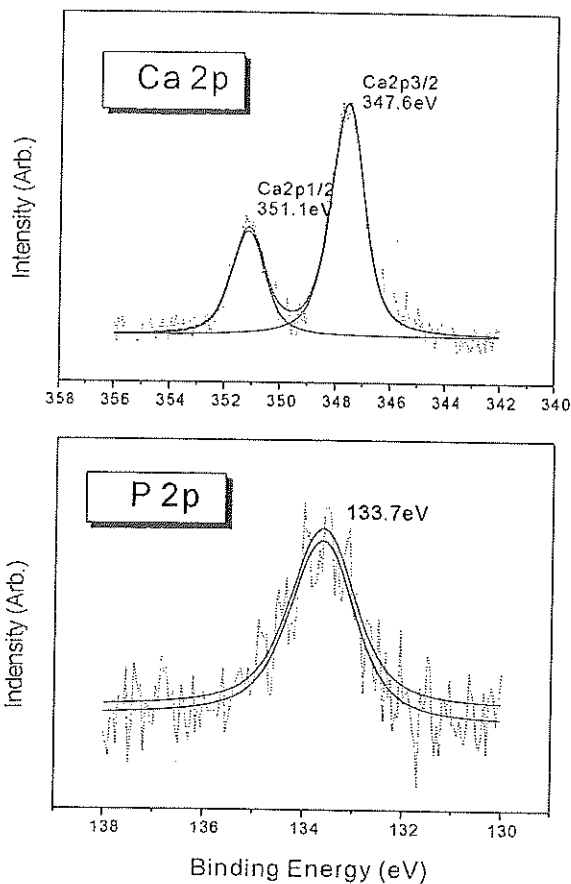


Fig. 6. XPS spectra of Ca and P obtained from the hydrothermally treated anodic oxide films for 2 hrs following immersion in Hanks' solution for 30 days.

과 같이, 높은 전압 영역에서 큰 기공을 포함하는 돌출부가 생성되어 피막두께의 불균일성이 증가하기 때문이다. 전해질 조성 변화에 따라서는 CA 함량이 많은 전해액으로 양극산화 처리한 피막 층에서 Ca 함량이 높게 나타났으며, 열수처리 후 유사체액 침적 시에 더 빠른 활성을 보여 주었다(Table 2, Fig. 1).

산화피막에 활성을 부여하기 위해 열수처리에 의해 피막 층에 HA 결정을 석출하는 것은 양극산화 피막에 이온상태로 흡착된 Ca와 P가 열수처리 중에 표면층으로 이동하여 고압 증기의 -OH 기와 반응하여 결정을 이룬 것으로, HA 결정의 조성은 균일하지 않고 상대적으로 큰 조성 변화를 허용한다.<sup>11)</sup> 아파타이트의 기본조성은  $M_{10}(ZO_4)_6X_2$ 로 표시되며, M, Z, X에 주기율표의 반 이상 물질이 치환될 수 있는 구조 유연성을 가지며, 현재 까지 알려진 가장 적합한 생체친화성을 보이는 아파타이트 형태는 Ca/P 비가 1.67이고 조성은  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 으로 알려져 있다.

Ca에 비해 P의 함량이 증가된 전해액으로 양극산화 불꽃방전 처리한 다음 열수 처리한 피막에서는 석출된 HA

결정이 조대화되는 양상을 보였으며 (Fig. 1(a)), 유사체액에 30일간 침적한 이후에도 거의 활성을 보이지 않았는데 (Fig. 1(a)), 이는 석출된 HA 결정이 이미 화학적으로 안정한 구조를 이루었기 때문으로 생각된다. DL- $\alpha$ -GP 함량이 감소하고 CA가 증가된 전해질 조성으로 처리한 피막에서는, Ishizawa와 Ogino가 전해질 조성에서 CA의 함량이 증가하면서 HA 결정이 미세화 되었다고 발표한 것과 같이,<sup>11)</sup> 미세한 침상 결정의 석출을 보였고 (Fig. 1(b), (c)), 유사체액에 30일간 침적 시에 활성을 보였는데 (Fig. 1(b), (c')), 이는 불안정한 미세 침상의 HA 결정이 유사체액 중에서 이온상태로 존재하는 Ca 및 P와 반응하여 돌기 상을 포함하는 골 유사 아파타이트로 석출이 일어났기 때문이다.

Fig. 4(I)는 양극산화 불꽃방전 처리 후 2시간 동안 열수처리한 시편의 XRD 분석 결과로서, anatase와 rutile 구조의  $TiO_2$  결정 피크와 함께 열수처리로 생성된 HA 결정의 피크가 함께 관찰되고 있다. A군 조성에 비해 B군 조성의 전해액으로 처리한 경우에 anatase (101) 피크가 더 강하게 나타나고 있는데, 이러한 결정성이 낮은 anatase 구조의 피막은 유사체액 중에서 표면 반응성이 증가할 것이므로 피막의 활성에 보다 유리하게 작용할 것으로 생각된다. anatase 구조의 산화피막은 유사체액 중에서 음전하를 띠게 되므로 Ca 이온을 흡수하게 되고, Ca 이온은 아파타이트를 생성하기 위해  $PO_4$  이온을 흡수하게 되므로  $TiO_2$  피막 층의 표면에 비정질상의 인산칼슘이 석출된다는 보고에서와 같이,<sup>26-28)</sup> A군 조성보다 B군 조성의 전해액으로 처리한 경우에 anatase 구조가 음전하를 띠게 되므로 유사체액 중에서 Ca와 P의 흡착을 유도하여 활성을 나타내게 된다.  $TiO_2$  rutile (101) 피크는 A군 전해액으로 처리한 피막에서는 관찰되지 않지만 B군과 C군 전해액으로 처리한 피막에서는 관찰되고, 특히 B군보다 C군 전해액으로 처리한 피막에서 더 강한 피크를 보였다.  $TiO_2$  rutile (101) 결정면은 아파타이트 (002) 결정면과 관련을 가지므로 아파타이트 결정성장을 위한 핵이 될 수 있다는 면을 고려할 때,<sup>29)</sup> 본 연구에서 C군 전해액으로 처리한 피막의 rutile (101) 결정면이 열수처리 시에 아파타이트 결정 생성의 핵으로 작용하게 되므로 HA 결정 개체수의 증가와 미세화를 이끌어 활성을 유도하였다고 생각된다. Fig. 4(II)는 유사체액에 30일간 침적한 후 XRD 분석 결과로서 HA 결정 피크는 열수처리한 피막(Fig. 4(I))에 비해 전반적으로 피크의 세기가 약해지는 경향을 보였다. 이것은 활성을 보인 Fig. 1(b), (c)에서 볼 수 있는 것과 같이 표면에 골 유사 인산칼슘 층이 형성되어 나타난 결과라고 생각된다.

Fig. 5(a)와 Fig. 5(b)는 열수처리한 시편의 유사체액 침적 전후의 피막의 조성을 XPS로 분석한 것으로, 열수처리한 시편의 표면에서는 Ti, Nb, Al의 모계 피크에 양

극산화와 열수처리에 의한 Ca, P 및 O의 피크가 함께 관찰되었다. 유사체액에 침적한 시편의 표면에서는 피막이 활성을 보임에 따라 Ti, Nb, Al의 모재 피크는 감소하거나 사라지고 Ca, P의 피크가 강해지는 경향을 나타냈다. 특히 Fig. 6에서 Ca 2p와 P 2p의 결합에너지가 각각 347.6 eV와 133.7 eV를 나타내어 인산칼슘의 일종인  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 생성된 양상을 보여주었다. 또한 Ca 2p 결합에너지 351.1 eV는 CaO의 화합물이 생성된 양상을 나타내어, 유사체액에 침적한 후 표면층에는 Ca와 P를 주성분으로 하는 인산칼슘 화합물과 인산칼슘의 복합산화물이 존재함을 알 수 있고, HA에서 Ca 2p 결합에너지와 P 2p 결합에너지가 각각 347.8 eV와 133.4 eV인 점을 고려할 때 표면에 골 유사 아파타이트가 생성되었음을 확인할 수 있다.

### 5. 결 론

DL- $\alpha$ -GP와 CA를 함유하는 전해질 수용액으로 양극산화 불꽃방전 처리하고 열수처리에 의해 표면에 HA 결정을 석출한 다음 Hanks 용액에 침적하여 전해액의 농도 변화가 피막 층의 미세구조와 조성변화 및 in vitro 에서 피막의 활성도에 미치는 영향에 관하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 양극산화 불꽃방전 처리한 피막에는 1~4  $\mu\text{m}$ 의 기공과 2~4  $\mu\text{m}$  두께를 갖는 다공질 피막이 형성되었다.
2. 인가전압이 상승함에 따라 피막의 두께와 미세기공의 크기가 증가하고, 피막 층은 복잡한 다층구조를 이루었다.
3. X-선 회절분석 결과, 양극산화 피막에서  $\text{TiO}_2$ 는 강한 anatase 피크와 함께 rutile 피크가 함께 관찰되었다.
4. 300°C에서 2시간 열수처리로 피막 층에 침상의 HA 결정이 석출되었으며, 전해액의 조성에서 DL- $\alpha$ -GP 함량이 증가할 경우에는 HA 결정이 조대화 되었지만, CA 함유량이 증가하는 경우에는 미세화 되는 경향을 보였다.
5. 유사체액 중에서의 표면 활성도는 강한 anatase 피크와 함께 rutile 피크가 관찰되는 경우에 나타났으며, rutile 피크가 상대적으로 강한 경우에 더 높은 표면 활성도를 보였다.
6. 유사체액 중에서 활성을 나타낸 군에서는 Ca와 P의 농도 증가를 나타냈으며, Ca/P 비는 완전한 HA 결정에서의 Ca/P 비인 1.67에 접근해가는 경향을 보였다.

### 감사의 글

본 연구의 시험분석을 도와주신 신소재공학부 윤정모 교수님과 전북중소기업청 황성원 연구사님께 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. H. W. Chung, D. H. Won, T. S. Bae and M. H. Lee, J. Korean Res. Soc. Dent. Mater., 28, 223 (2001).
2. K. Hayashi, T. Inadome, T. Mashima and Y. Sugioka, J. Biomed. Mater. Res., 27, 557 (1993).
3. M. H. Lee, D. J. Yoon, D. H. Won, T. S. Bae and F. Watari, Metals and Materials Int., 8, 35 (2003).
4. T. Hanawa, K. Asami and K. Asaoka, Corros. Sci., 38, 1579 (1996).
5. K. H. Cho, M. Y. Kim, K. Y. Song, T. S. Bae and M. H. Lee, J. Korean Res. Soc. Dent. Mater., 29, 263 (2002).
6. D. Buser, R. K. Schenk, S. Steinemann, J. P. Fiorellini, C. H. Fox and H. Stich, J. Biomed. Mater. Res., 25, 889 (1991).
7. C. Larsson, P. Thomsen, B. O. Aronssen and et al, Biomaterials, 17, 605 (1996).
8. B. Groessner-Schreiber and R. S. Tuan, J. Cell Sci., 101, 209 (1992).
9. T. Albrektsson, P.-I. Branemark, H. A. Hansson and J. Lindstrom, Acta. Orthop. Scand., 52, 155 (1981).
10. B. Chehroudi, T. R. L. Gould and D. M. Brunette, J. Biomed. Mater. Res., 23, 1067 (1989).
11. H. Ishizawa and M. Ogino, J. Biomed. Mater. Res., 29, 1071 (1995).
12. M. Fini, A. Cigada, G. Rondelli, R. Chiesa, R. Giardino, G. Giavaresi, N. N. Aldini, P. Toricelli and B. Vicentini, Biomaterials, 20, 1587 (1999).
13. X. Zhu, K. H. Kim and Y. S. Jeong, Biomaterials, 22, 2199 (2001).
14. O. R. Camara, C. P. De Pauli and M. C. Giordano, Electrochimica Acta., 29, 1111 (1984).
15. A. Felske and W. J. Plieth, Electrochimica Acta., 34, 75 (1989).
16. T. Hirata, T. Nakamura, F. Takashima, T. Maruyama, M. Taira and J. Takahashi, J. Oral Rehab., 28, 773 (2001).
17. T. Kawazoe and K. Suese, J. Dent. Med., 30, 317 (1989).
18. A. Kuroiwa and Y. Igarashi, J. Jpn. Prosthodont Soc., 42, 547 (1998).
19. R. C. Browne, Br. J. Ind. Med., 12, 57 (1955).
20. S. G. Sjoberg, Acta. Med. Scand., 154, 381 (1956).
21. P. G. Laing, ASTM-STP, 684, 199 (1979).
22. Z. Cai, T. Shafer, I. Watanabe, M. E. Nunn and T. Okabe, Biomaterials, 24, 213 (2003).
23. D. Iijima, T. Toneyama, H. Doi, H. Hamanaka and N. Kurosaki, Biomaterials, 24, 1519 (2003).
24. K. Wang, Mater. sci. Eng., A213, 134 (1996).
25. M. Long and H. J. Rack, Biomaterials, 19, 1621 (1998).
26. P. J. Li, C. Ohtsuki, T. Kokubo, K. Nakanishi, N. Soga and K. de Groot, J. Biomed. Mater. Res., 28, 7 (1994).
27. B. C. Yang, J. Weng, X. D. Li and X. D. Zhang, J. Biomed. Mater. Res., 47, 213 (1999).
28. H. Takadama, H. M. Kim, T. Kokubo and T. Nakamura, J. Biomed. Mater. Res., 55, 185 (2001).
29. M. C. Bryan, Nature, 260, 727 (1976).